

[Title of the Invention] FINE CRYSTAL DISPERSED GLASS AND METHOD OF PRODUCING SAME

[Abstract]

[Object]

To obtain a fine crystal dispersed glass with the fine crystals selectively precipitated by a predetermined pattern only inside of the material.

[Constitution]

By the photo reduction of metal ions by the converging irradiation of a pulse laser beam 1 so as to produce a denatured region, fine crystals with the denatured region as the core are grown selectively inside of a glass material 4 by the thermal treatment. A fine crystal precipitated region 5 is formed by a predetermined pattern according to the relative movement of a focal point 3 or on/off of the laser beam 1. As the metal ions, Au ions, Ag ions, Cu ions, Pt ions, or the like can be presented. In order to promote the photo reduction reaction, it is preferable to add one kind or two or more kinds of CeO_2 : 0.0001 to 2 % by weight, Sb_2O_3 : 1 % by weight or less, and SnO : 0.3 % by weight or less as a sensitizing agent.

[Claims]

[Claim 1]

A fine crystal dispersed glass having a fine crystal precipitated region, with the denatured region produced by the reduction reaction of metal ions by the converging irradiation of a pulse laser beam provided as the core formed selectively inside of a glass material.

[Claim 2]

The fine crystal dispersed glass according to claim 1, wherein the metal ions are one kind or two or more kinds selected from the group consisting of Au ions, Ag ions, Cu ions and Pt ions.

[Claim 3]

The fine crystal dispersed glass according to claim 1 or 2, wherein the metal ions are included by the concentration range of 0.0001 to 4 % by weight.

[Claim 4]

The fine crystal dispersed glass according to any of claims 1 to 3, wherein the fine crystals are one kind or two or more kinds selected from the group consisting of a halide, a lithium silicate, a barium silicate, a β quartz solid solution and a β spodumene.

[Claim 5]

The fine crystal dispersed glass according to any of claims 1 to 4, wherein one kind or two or more kinds selected from the group consisting of CeO_2 : 0.0001 to 2 % by weight, Sb_2O_3 : 1 % by weight or less, and SnO : 0.3 % by weight or less are included as a sensitizing agent.

[Claim 6]

A method for producing a fine crystal dispersed glass characterized by comprising; directing a pulse laser beam focused to a glass material such that a focal point is disposed inside of the glass material including metal ions, producing a denatured region by relatively moving the focal point inside the glass material or by switching on or off the laser beam while relatively moving the focal point inside the glass material, and selectively forming a fine crystal precipitated region with the denatured region provided as the core inside the glass material by the thermal treatment.

[Claim 7]

The method for producing a fine crystal dispersed glass according to claim 6, wherein a pulse laser beam having a wavelength of 370 nm to 1.5 μm is directed to the glass material.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Applicability]

The present invention relates to a fine crystal dispersed glass, with a portion

having fine crystals with a denatured region generated by the laser beam converging irradiation provided as the core, formed selectively inside of the material, and a method of producing the same.

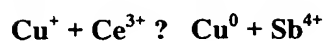
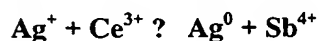
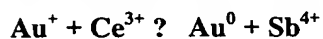
[0002]

[Prior Art]

A crystallized glass with numberless fine crystals evenly precipitated in a matrix by the thermal treatment of a glass having a homogeneous composition has been developed so as to be used practically as a high strength glass material, a low expansion glass material, or the like. At the time of the crystallization, it is important to first produce a core in the glass matrix and then grow the core. As a core forming agent, noble metals such as Ag and Au and compounds such as TiO_2 , and ZrO_2 are known. With the core forming agent dissolved in a glass, crystallization proceeds in the cooling process from a molten state or by the thermal treatment after the vitrification. According to the conventional crystallization method, since the crystallization reaction proceeds with the core forming agent dispersed in the entirety of the glass provided as the center, the entirety of the glass is crystallized without precipitating the crystals optionally at a specific portion.

[0003]

With a glass having a photo sensitizing agent (or a photo chemically reducing agent) such as Ce^{3+} added together with a metal ion such as Au^+ , Ag^+ and Cu^+ provided as the material, by directing and exposing a ultraviolet ray, an X ray, or the like to the dissolved colorless glass, or heating after the exposure, the irradiated portion is denatured so as to provide a metal fine particle dispersed glass. The reducing reaction at the time is as follows, details of which are disclosed in detail in for example USP No. 2,515,937.



[0004]

According to the method, since the produced denatured region is provided as the core so that the crystals are grown only therein, fine crystals can be precipitated selectively only in the portion with the light irradiation in the glass. Specifically, by providing a portion with the light irradiation and a portion without the light irradiation, using a mask, or the like, the fine crystals can be precipitated selectively only in the portion with the light irradiation. As the fine crystals to be grown with the denatured region provided as the core, a halide, a lithium silicate, a barium silicate, or the like can be presented. However, since the glass surface is irradiated with an ultraviolet ray, production of the denatured region in the glass surface cannot be avoided, and furthermore, most of the ultraviolet ray irradiation portion is denatured. That is, the glass is denatured continuously from the surface to the inside so that the fine crystals are precipitated with the denatured region provided as the core. As a result, the fine crystals cannot be precipitated selectively only inside of the glass. The present invention has been proposed in order to solve the problems, and an object thereof is to provide a fine crystal dispersed glass with a portion having fine crystals with the denatured region provided as the core selectively formed inside of the material by the converging irradiation of a pulse laser beam to a metal ion containing glass.

[0005]

[Means for Solving the Problems]

In order to achieve the object of this invention, the fine crystal dispersed glass of the present invention is characterized in having a fine crystal precipitated region, with the denatured region produced by the reduction reaction of metal ions by the converging irradiation of a pulse laser beam provided as the core formed selectively inside of a glass material. As the metal ion, there are Au ions, Ag ions, Cu ions and Pt ions, or the like, and they are included in the glass alone or in a combination by the concentration range of 0.0001 to 4% by weight. As the fine crystals to be grown with the denatured region

provided as the core, there are a halide, a lithium silicate, a barium silicate, a β quartz solid solution and a β spodumene, or the like. Moreover, in order to promote the photo reduction reaction, it is preferable to add one kind or two or more kinds of CeO_2 : 0.0001 to 2 % by weight, Sb_2O_3 : 1 % by weight or less, and SnO : 0.3 % by weight or less as the sensitizing agent.

[0006]

This fine crystal dispersed glass is produced by directing a pulse laser beam focused to the glass material such that the focal point is disposed inside of a glass material including metal ions, producing a denatured region selectively inside the glass material by relatively moving the focal point inside the glass material or by switching on or off the laser beam while relatively moving the focal point inside the glass material, and growing the fine crystals with the denatured region provided as the core by the thermal treatment. As the pulse laser beam, those having a wavelength of 370 nm to 1.5 μm are preferable.

[0007]

[Operation]

At the time of converging the pulse laser beam for directing the same to the metal ion containing glass, the metal ions included in the glass are denatured by the photo reduction reaction only in the light converging irradiation portion so that a denatured portion is produced only in the selected region. The denatured region is caused by the metal colloid produced by the metal ion reduction, hollowing of the region including the metal ions, the high density of the region including the metal ions, or the like. Although the laser beam passes through the glass material, the light amount necessary for the photo reduction reaction cannot be obtained in a light irradiation portion other than the focal point. Therefore, only the inside of the glass material can be denatured selectively. Then, by the thermal treatment after the light irradiation, fine crystal can be grown with the produced denatured region as the core. Since the denatured region cannot be produced at the laser beam non-irradiation portion, fine crystals cannot be grown by the

thermal treatment. As the fine crystals to be grown, there are a halide, a lithium silicate, a barium silicate, a β quartz solid solution and a β spodumene, or the like, and the kind thereof is not particularly limited as long as it is grown with the denatured region as the core and it is not to be precipitated other than the converging light irradiated portion.

[0008]

As the mother glass to have the laser irradiation, in general, a silicate glass is used. The composition of the mother glass is not particularly limited as long as fine crystals can be selectively grown with the denatured region produced only in the converging light irradiated portion by the thermal treatment provided as the core after the laser beam converging irradiation without precipitating the denatured region in the matrix before the laser beam converging irradiation. Moreover, in order to homogeneously dispersing the various kinds of the metal ions in the glass, it is preferable to optionally add Na_2O , Li_2O , B_2O_3 , CaO , BaO , Al_2O_3 , or the like. As the metal ions for generating the denatured region by the laser beam irradiation, there are the Au ions, the Ag ions, the Cu ions, the Pt ions, or the like. In order to include the Au ions in the glass, an aqueous solution of a gold chloride acid or a hydrochloric acid solution of a gold chloride is added to the glass material. In the case of the Ag ions, a silver oxide, a silver nitrate, a silver chloride, or the like, in the case of the Cu ions, a copper oxide, a copper nitrate, a copper chloride, or the like, and in the case of the Pt ions, an aqueous solution of a platinum chloride acid or a hydrochloric acid solution of a platinum chloride are used.

[0009]

Since Au and Pt are elements to be reduced extremely easily so that they are precipitated as a metal during the glass melting operation so as to be aggregated as a metal lump in the bottom part of the crucible. In order to avoid the aggregation, it is necessary to melt the glass under the acidic conditions so that a nitrate material such as a sodium nitrate and a potassium nitrate is used as an oxidant. Also in the case of producing a glass containing the Ag ions by a large amount, it is preferable to use the same nitrate

materials as the oxidizing agent for preventing the precipitation of Ag while melting the glass. The use of the nitrate materials is effective particularly in the case where Ag addition amount is large. On the other hand, Cu can be oxidized extremely easily while melting the glass. In the case where it is not molten in an appropriate reduction state, it becomes Cu^{2+} so as to provide a glass with a bluish tinge. In this regard, since it is preferable to be Cu^+ in the glass matrix in terms of obtaining a Cu ion containing glass, the glass is molten under the condition with an appropriate reducing agent such as SnO, a saccharose, and a carbon added. However, since the Cu ions are reduced so as to precipitate a metal Cu with an excessive reducing agent addition, it is necessary to appropriately maintain the addition amount of the reducing agent.

[0010]

The concentration of the metal contained in the glass such as Au, Ag, Cu, and Pt is adjusted in the range of 0.0001 to 4% by weight, particularly preferably in the range of 0.002 to 0.5% by weight. If the metal concentration is less than 0.0001% by weight, the denatured region may not be produced by the laser irradiation or the thermal treatment after the irradiation. On the other hand, with a metal concentration more than 4% by weight, at the time of the vitrification while melting the glass or cooling down the same from the molten state, the denatured region of the metal colloid, the metal particles, or the like may be produced, or the portion other than the laser beam converging irradiation portion may be denatured in the thermal treatment process. As a result, it becomes difficult to precipitate the fine crystals only in the selected inside part of the glass material. The photosensitivity of the glass with respect to the laser beam can be improved by adding one kind or two or more kinds of CeO_2 , Sb_2O_3 , and SnO. It is preferable to set the addition amount of the CeO_2 in the range of 0.0001 to 2% by weight, the addition amount of the Sb_2O_3 in the range of 1% by weight or less, and the addition amount of the SnO in the range of 0.3% by weight or less.

[0011]

In the case where the CeO_2 addition amount is less than 0.0001 % by weight, since the concentration is too low, the CeO_2 may not function as the sensitizing agent. On the other hand, if the CeO_2 is added excessively by more than 2 % by weight, since the photo sensitivity is too high, the irradiated portion other than the focal point or the laser beam non irradiated portion can also be denatured so that the fine crystals may be precipitated at an unexpected portion with the denatured region provided as the core. Sb_2O_3 and SnO also provide an appropriate photo sensitivity by the addition of to 1 % by weight and to 0.3 % by weight, respectively, however, by the excessive addition of more than 1 % by weight and 0.3 % by weight, the fine crystals may be precipitated to the irradiated portion other than the focal point and the laser beam non irradiated portion. Since Sb_2O_3 has a cleansing effect compared with SnO , and thus it is a sensitizing agent more preferable than SnO . As the material for SnO , SnO_2 can be used as well in addition to SnO .

[0012]

In order to produce a fine crystal dispersed glass with the fine crystals selectively precipitated inside of the glass material, with a pulse laser beam focused inside of the material, a denatured region is produced by relatively moving the focal point inside of the material, and the fine crystals with the denatured region provided as the core are grown in the subsequent thermal treatment. The thermal treatment is carried out in a temperature range capable of growing the fine crystals. In the case of a thermal treatment at an excessively high temperature, the denatured region or the fine crystals may be produced and precipitated in the portion other than the converging irradiation portion. As the light source, a pulse laser is used, and it is preferable to output a laser beam having a wavelength of 370 nm to 1.5 μm wavelength. With a pulse laser beam having an irradiation wavelength of less than 370 nm, the denatured region is produced by the metal ion reduction reaction in a portion other than the part with the light irradiation so that the fine crystals may be grown with the same provided as the core. On the other hand, with an irradiation wavelength of more than 1.5 μm , the metal ion reduction

reaction cannot be generated at the focal portion by the converging irradiation so that a denatured region effective for the fine crystal growth can hardly be produced.

[0013]

A laser beam outputted from the light source is converged by a converging device such as a lens. At the time, the focal point is adjusted so as to be disposed inside of the glass material. By moving the focal point continuously inside of the glass material, a continuous denatured region is formed inside the glass so that a continuous fine crystal precipitated portion with the denatured region provided as the core is formed by the thermal treatment. Moreover, by adopting a step scan for irradiating spot by spot, since the denatured region is produced as dots, the fine crystal precipitated regions corresponding to the denatured region are formed as dots inside of the glass material by the thermal treatment. Furthermore, by relatively moving the focal point three-dimensionally with respect to the glass, a three-dimensional fine crystal precipitated region is formed inside of the glass material. For the relative movement of the focal point with respect to the glass material, a method of moving the glass material with the laser beam focal point fixed, a method of moving the focal point with the glass material fixed, a combination thereof, or the like can be adopted. The peak power of the pulse laser beam is represented by the watt (W) as the value obtained by dividing the output energy per 1 pulse (J) by the pulse width (second). The peak power density is the peak power per the unit area (cm^2), which is represented by W/cm^2 .

[0014]

The peak power density of the pulse laser beam at the focal point is preferably in the range of 10^8 to $10^{15} \text{ W}/\text{cm}^2$. With the peak power density of less than $10^8 \text{ W}/\text{cm}^2$, the reduction reaction of the metal ions is not generated at the focal portion so that the denatured region effective for the fine crystal precipitation cannot be produced. On the other hand, with the peak power density of more than $10^{15} \text{ W}/\text{cm}^2$, the metal ions have the reduction reaction also at a portion other than the focal point so as to produce the

undesired denatured region, and furthermore, generate the fine crystal precipitation. Moreover, it is difficult to obtain a laser beam of an excessively large energy amount in terms of the practical use. With the same laser beam peak power density, the metal ion reduction reaction can be generated easier with a laser beam having a narrower pulse width. In this regard, a laser beam having a pulse width of 10^{-10} second or less is preferable. With a laser beam having too wide a pulse width, irradiation with a laser beam having an extremely large energy is needed in order to generate the metal ion reduction reaction so that the glass material may be destroyed. The irradiation amount is set at an amount necessary for the metal ion reduction reaction. Moreover, the pulse laser repeating cycle (the interval between the pulses) is not particularly limited, and it is determined depending on the peak energy density, the number of shots, or the like.

[0015]

[Examples]

Examples 1 to 5: (mother glass including Au ions)

With SiO_2 , Li_2CO_3 , K_2CO_3 , Al_2O_3 , ZnO , CeO_2 , Sb_2O_3 , and an aqueous solution of a gold chloride acid were used as the materials. After introducing 400 g of powders into a platinum 300 cc crucible, it was heated and dissolved while agitating for 2 hours at $1,500^\circ\text{C}$ in the atmosphere. The homogeneously dissolved glass was poured into a yellow copper casting mold so as to be shaped into a 5 mm thickness plate and then cooled down. After annealing the obtained glass plate at 400 to 450°C so as to eliminate the distortion, it was cut and polished for producing a 1 to 3 mm thickness specimen. A converging pulse laser beam was directed to the obtained specimen. That is, as shown in FIG. 1(a), a pulse laser beam 1 was converged by a lens 2 so as to have a focal point 3 disposed inside of a specimen 4. As the pulse laser beam 1, a beam having 1.5×10^{-13} second pulse width, 200 kHz repeating cycle and 800 nm wavelength, oscillated from an Ar laser excited Ti-sapphire laser was used. With the 10^{10} to 10^{15} W/cm^2 peak energy density, it was directed to the focal point 3 for 5 seconds for scanning the glass specimen 4.

[0016]

With the glass specimen 4 after the irradiation placed in an electric furnace, the temperature was raised from the room temperature at 5°C/minute temperature raising speed. After maintaining at 540°C for 30 minutes, the temperature was further raised at 5°C/minute temperature raising speed, maintained at 580°C for 30 minutes, and then it was left for cooling in the furnace. The specimen 4 after the thermal treatment was observed with an optical microscope. As shown in FIG. 1(b), a fine crystal precipitated region 5 of lithium silicate was formed in the converging irradiation portion. The fine crystal precipitated region 5 was a continuous region corresponding to the track of the focal point 3. From this, it was confirmed that the fine crystals were precipitated selectively only in the converging irradiation portion inside of the glass material by the laser beam converging irradiation. Compared with the fine crystal precipitated region of comparative example 1 to be described later, the formed fine crystal precipitated region 5 had the fine crystals selectively only inside of the glass material.

10^{-13} second pulse width, 1 kHz repeating cycle and 630 nm wavelength, oscillated from an Ar laser excited Ti-sapphire laser was used. With the 10^{13} W/cm² peak energy density, it was directed to the focal point 3 for 5 seconds, and then the glass specimen 4 was scanned with the laser beam 1 input to the glass specimen 4 stopped. Again with the same conditions, the converging irradiation was repeated.

[0019]

With the glass specimen 4 after the irradiation placed in an electric furnace, the temperature was raised from the room temperature at 5°C/minute temperature raising speed. After maintaining at 540°C for 30 minutes, the temperature was further raised at 5°C/minute temperature raising speed, maintained at 580°C for 30 minutes, and then it was left for cooling in the furnace. Each specimen after the thermal treatment was observed with an optical microscope. As shown in FIG. 2(b), a fine crystal precipitated region 5 of lithium silicate was formed in the converging irradiation portion. The fine crystal precipitated region 5 was a dot like region corresponding to the repeated irradiation to the focal point 3. Compared with the fine crystal precipitated region of comparative example 2 to be described later, the formed fine crystal precipitated region 5 had the fine crystals of lithium silicate precipitated selectively only inside of the glass material.

[0017]

Table 1: Example of the laser beam converging irradiation of an Au containing mother

Example No.		1	2	3	4	5
Glass composition	SiO ₂	82	81	80	80	80
	Al ₂ O ₃	4	2	4	4	4
	ZnO	–	–	1	1	1
	K ₂ O	4	3	3	3	3
	Li ₂ O	10	14	12	12	12
	Au	0.005	0.02	0.01	0.01	0.01
	CeO ₂	0.03	0.04	0.03	0.03	0.03
	Sb ₂ O ₃	0.2	–	0.2	–	–
Peak power density (W/cm ²)		1×10 ¹⁵	3×10 ¹³	4×10 ¹²	7×10 ¹¹	1×10 ¹⁰
In each example, a pulse laser beam having 800 nm irradiation wavelength, 1.5×10^{-13} second pulse width, and 200 kHz repeating cycle was used for the converging irradiation of the glass specimen for 5 second irradiation time.						

[0018]

Examples 6 to 10: (mother glass including Ag ions and Au ions)

With SiO₂, Li₂CO₃, Na₂CO₃, K₂CO₃, Al₂O₃, AgCl, CeO₂, Sb₂O₃, and an aqueous solution of a gold chloride acid were used as the materials. After introducing 400 g of powders into a platinum 300 cc crucible, it was heated and dissolved while agitating for 2 hours at 1,400 to 1,500°C in the atmosphere. The homogeneously dissolved glass was poured into a yellow copper casting mold so as to be shaped into a 3 mm thickness plate and then cooled down. After annealing the obtained glass plate at 400 to 450°C so as to eliminate the distortion, it was cut and polished for producing a 1 mm thickness specimen. A converging pulse laser beam was directed to an obtained specimen 4. In this example, as shown in FIG. 2(a), a pulse laser beam 1 was converged by a lens 2 so as to have a focal point 3 disposed inside of the specimen 4. As the pulse laser beam 1, a beam having $2 \times$

[0020]

Table 2: Example of the laser beam converging irradiation of an Au, Ag containing mother glass

Example No.		6	7	8	9	10
Glass composition	SiO ₂	80	75	80	78	78
	Al ₂ O ₃	3	12	5	4	10
	ZnO	–	–	–	1	–
	K ₂ O	5	–	2	5	4
	Li ₂ O	12	13	13	12	8
	Au	–	–	–	0.002	–
	Ag	0.005	0.003	0.2	0.15	0.01
	CeO ₂	0.02	0.01	0.05	0.10	0.05
	Sb ₂ O ₃	0.2	0.1	0.2	0.10	–

In each example, a pulse laser beam having 630 nm irradiation wavelength, 1×10^{13} W/cm² peak power density, 2×10^{-13} second pulse width, and 1 kHz repeating cycle was used for the converging irradiation of the glass specimen for 5 second irradiation time.

[0021]

Examples 11 to 15: (mother glass including Cu ions)

With SiO₂, Li₂CO₃, K₂CO₃, Al₂O₃, ZnO, Cu₂O, CeO₂, and SnO₂ were used as the materials. After introducing 400 g of powders into a platinum 300 cc crucible, it was heated and dissolved while agitating for 2 hours at 1,550°C in the atmosphere. The homogeneously dissolved glass was poured into a yellow copper casting mold so as to be shaped into 2 mm thickness plate and then cooled down. After annealing the obtained glass plate at 450°C so as to eliminate the distortion, it was cut and polished for producing a 1 mm thickness specimen. In the same manner as in example 1, a converging pulse laser beam was directed to the obtained specimen. As a pulse laser beam 1, a beam having 1×10^{-13} to 6×10^{-12} second pulse width, 82 kHz repeating cycle and 750 nm wavelength, oscillated from an Ar laser excited Ti-sapphire laser was used. With the 10^{12} W/cm² peak energy density, it was directed to a focal point 3 for 5 seconds for scanning a

glass specimen 4. For each specimen after the irradiation, the temperature was raised from the room temperature at 5°C/minute temperature raising speed in the electric furnace. After maintaining at 540°C for 30 minutes, the temperature was further raised at 5°C/minute temperature raising speed, maintained at 580°C for 30 minutes, and then it was left for cooling in the furnace.

[0022]

Each specimen after the thermal treatment was observed with an optical microscope. As shown in FIG. 1(b), a fine crystal precipitated region 5 of lithium silicate was formed in the converging irradiation portion. The fine crystal precipitated region 5 was a continuous region corresponding to the repeated irradiation to the focal point 3. Moreover, compared with the fine crystal precipitated region of comparative example 2 to be described later, the fine crystal precipitated region 5 had the fine crystals of lithium silicate precipitated selectively only inside of the glass material.

[0023]

Table 3: Example of the laser beam converging irradiation of a Cu containing mother glass

Example No.		11	12	13	14	15
Glass composition	SiO ₂	78	78	74	74	64
	Al ₂ O ₃	5	5	9	9	20
	ZnO	1	1	—	—	—
	K ₂ O	4	4	4	4	—
	Li ₂ O	12	12	13	13	16
	Cu	0.01	0.01	0.25	0.25	0.70
	CeO ₂	0.10	0.10	0.15	0.15	0.35
	SnO ₂	0.01	0.01	0.15	0.15	0.20
pulse width (sec)		2×10^{-12}	6×10^{-12}	1×10^{-13}	4×10^{-12}	2×10^{-13}
In each example, a pulse laser beam having 750 nm irradiation wavelength, 1×10^{13} W/cm ² peak power density, and 82 MHz repeating cycle was used for the converging irradiation of the glass specimen for 5 second irradiation time.						

[0024]

Examples 16 to 20: (mother glass including Ag ions)

With SiO_2 , Na_2CO_3 , Al_2O_3 , ZnO , NaF , AgCl , CeO_2 , Sb_2O_3 , and SnO_2 were used as the materials. After introducing 400 g of powders into a platinum 300 cc crucible, it was heated and dissolved while agitating for 2 hours at 1,450 to 1,500°C in the atmosphere. The homogeneously dissolved glass was poured into a yellow copper casting mold so as to be shaped into a 5 mm thickness plate and then cooled down. After annealing the obtained glass plate at 400 to 450°C so as to eliminate the distortion, it was cut and polished for producing a 1 to 3 mm thickness specimen. In the same manner as in example 2, a pulse beam having 2×10^{-13} second pulse width, a 1 kHz repeating cycle and 400 nm to 1.3 μm wavelength, oscillated from an Ar laser excited Ti-sapphire laser was used for the converging irradiation of an obtained specimen 4. With the 10^{13} W/cm^2 peak energy density, it was directed to a focal point 3 for 5 seconds, and then the glass specimen 4 was scanned with a laser beam 1 input to the glass specimen 4 stopped. Again with the same conditions, the converging irradiation was repeated.

[0025]

With the glass specimen 4 after the irradiation placed in an electric furnace, the temperature was raised from the room temperature at 5°C/minute temperature raising speed. After maintaining at 540°C for 30 minutes, and cooling down to 100°C so as to be maintained for 1 hour, the temperature was further raised at 5°C/minute temperature raising speed, maintained at 580°C for 30 minutes, and then it was left for cooling in the furnace. Each specimen after the thermal treatment was observed with an optical microscope. As shown in FIG. 2(b), a fine crystal precipitated region 5 of sodium fluoride was formed in the converging irradiation portion. The fine crystal precipitated region 5 was a dot-like region corresponding to the repeated irradiation to the focal point 3. Moreover, compared with the fine crystal precipitated region of comparative example 2 to be described later, the fine crystal precipitated region 5 had the fine crystals of sodium fluoride precipitated three dimensionally selectively only inside of the glass material by the

laser beam converging irradiation.

[0026]

Table 4: Example of the laser beam converging irradiation of an Ag containing mother

Example No.		16	17	18	19	20
Glass composition	SiO ₂	71	71	71	68	68
	Na ₂ O	16	16	16	17	17
	Al ₂ O ₃	8	8	8	10	10
	ZnO	5	5	5	5	5
	F	3	3	3	3	3
	Ag	0.008	0.008	0.008	0.010	0.010
	CeO ₂	0.015	0.015	0.015	0.010	0.010
	Sb ₂ O ₃	0.20	0.20	0.20	–	–
	SnO ₂	0.01	0.01	0.01	–	–
Irradiation wavelength		400 nm	700 nm	900 nm	1.1 μ m	1.3 μ m
In each example, a pulse laser beam having 1×10^{13} W/cm ² peak power density, 2×10^{-13} second pulse width, and 1 kHz repeating cycle was used for the converging irradiation of the glass specimen for 5 second irradiation time.						

[0027]

Examples 21, 22: (mother glass including Pt ions)

With SiO₂, Al₂O₃, Li₂CO₃, K₂CO₃, CeO₂, Sb₂O₃, and an aqueous solution of a platinum chloride acid were used as the materials. After introducing 400 g of powders into a platinum 300 cc crucible, it was heated and dissolved while agitating for 2 hours at 1,500°C in the atmosphere. The homogeneously dissolved glass was poured into a yellow copper casting mold so as to be shaped into 5 mm thickness plate and then cooled down. After annealing the obtained glass plate at 400 to 450°C so as to eliminate the distortion, it was cut and polished for producing a 1 to 3 mm thickness specimen. In the same manner as in example 1, a pulse laser beam having 1.5×10^{13} second pulse width, 100 to 500 kHz repeating cycle and 450 nm wavelength, oscillated from an Ar laser excited Ti-sapphire laser was used for the converging irradiation of the obtained specimen 4. With the 10^{12}

W/cm² peak energy density, it was directed to a focal point 3 for 1 to 5 minutes for scanning the glass specimen 4 with a laser beam 1.

[0028]

With the glass specimen 4 after the irradiation placed in an electric furnace, the temperature was raised from the room temperature at 5°C/minute temperature raising speed. After maintaining at 550°C for 30 minutes, the temperature was further raised at 5°C/minute temperature raising speed, maintained at 600°C for 30 minutes, and then it was left for cooling in the furnace. Each specimen after the thermal treatment was observed with an optical microscope. As shown in FIG. 1(b), a fine crystal precipitated region 5 of lithium silicate was formed in the converging irradiation portion. The fine crystal precipitated region 5 was a continuous region corresponding to the track of the focal point 3. From this, it was confirmed that the fine crystals were precipitated selectively only in the converging irradiation portion inside of the glass material by the laser beam converging irradiation.

[0029]

Table 5: Example of the laser beam converging irradiation of a Pt containing mother glass

Example No.		21	22
Glass composition	SiO ₂	80	80
	Al ₂ O ₃	4	4
	K ₂ O	4	4
	Li ₂ O	12	12
	Pt	2	2
	CeO ₂	1	1
	Sb ₂ O ₃	0.5	0.5
Repeating cycle of laser beam (Hz)		100	500
Irradiation time (min)		5	1

[0030]

Comparative example 1: (mother glass including Au ions)

With SiO_2 , Al_2O_3 , ZnO , Li_2CO_3 , K_2CO_3 , CeO_2 , and an aqueous solution of a gold chloride were used as the materials. After introducing 400 g of powders into a platinum 300 cc crucible, it was heated and dissolved while agitating for 2 hours at $1,450^\circ\text{C}$ in the atmosphere so as to prepare a glass having the composition shown in table 3. The homogeneously dissolved glass was poured into a yellow copper casting mold so as to be shaped into a 3 mm thickness plate and then cooled down. After annealing the obtained glass plate at 450°C so as to eliminate the distortion, it was cut and polished for producing 2 mm thickness specimen. Then, as shown in FIG. 3(a), a light beam of 1,000 W Hg-Xe arc lamp 7, transmitted through a mask 6 was directed to a specimen 4 for 10 minutes. With the glass specimen 4 after the irradiation placed in an electric furnace, the temperature was raised from the room temperature at $5^\circ\text{C}/\text{minute}$ temperature raising speed. After maintaining at 540°C for 30 minutes, the temperature was further raised at $5^\circ\text{C}/\text{minute}$ temperature raising speed, maintained at 580°C for 30 minutes, and then it was left for cooling in the furnace. The specimen 4 after the thermal treatment was observed with an optical microscope. As shown in FIG. 3(b), a fine crystal precipitated region 8 of lithium silicate was formed, elongating from the glass surface to the glass inside. The fine crystal precipitated region 8 was formed along the optical path of the light beam incident from the arc lamp 7 so that it was different from the region with the fine crystals selectively precipitated inside of the glass material, which was observed in the example according to the present invention.

[0031]

Comparative example 2: (mother glass including Ag ions)

With SiO_2 , Al_2O_3 , ZnO , Na_2CO_3 , NaF , AgCl , CeO_2 , and Sb_2O_3 were used as the materials. After introducing 400 g of powders into a platinum 300 cc crucible, it was heated and dissolved while agitating for 2 hours at $1,450^\circ\text{C}$ in the atmosphere so as to prepare a glass having the composition shown in table 3. The homogeneously dissolved glass was poured into a yellow copper casting mold so as to be shaped into 3 mm thickness

[0032]

Table 6: Example of the laser beam converging irradiation of a metal ion containing mother glass

Comparative Example No.		1	2
Glass composition	SiO ₂	80	70
	Na ₂ O	—	15
	Al ₂ O ₃	4	8
	ZnO	1	5
	K ₂ O	3	—
	Li ₂ O	12	—
	F	—	3
	Au	0.01	—
	Ag	—	0.01
	CeO ₂	0.03	0.02
	Sb ₂ O ₃	—	0.20
	SnO ₂	—	0.01

[0033]

[Effect of the Invention]

As heretofore explained, according to the fine crystal dispersed glass of the present invention, a fine crystal precipitated region with the fine crystals precipitated selectively only inside of the material with the denatured region of a metal colloid, or the like produced by the photo reduction reaction of a metal ion as the core by the laser beam irradiation having the focal point adjusted to the inside of a glass material is formed. Therefore, unlike the fine crystal precipitated region formed by the conventional thermal treatment or the irradiation from the glass surface, a fine crystal precipitated region of a complicated three dimensional pattern can be formed, corresponding to the needs so as to be used as a design glass, a functional glass, or the like.

[Brief Description of the Drawings]

plate and then cooled down. After annealing the obtained glass plate at 400°C so as to eliminate the distortion, it was cut and polished for producing 2 mm thickness specimen. Then, as shown in FIG. 3(a), a light beam of 1,000 W Hg-Xe arc lamp 7, transmitted through a mask 6 was directed to a specimen 4 for 10 minutes. With the glass specimen 4 after the irradiation placed in an electric furnace, the temperature was raised from the room temperature at 5°C/minute temperature raising speed. After maintaining at 540°C for 30 minutes and then cooling down to 100°C so as to be maintained for 1 hour, the temperature was further raised at 5°C/minute temperature raising speed, maintained at 580°C for 30 minutes, and then it was left for cooling in the furnace. The specimen 4 after the thermal treatment was observed with an optical microscope. As shown in FIG. 3(b), a fine crystal precipitated region 8 of sodium fluoride was formed, elongating from the glass surface to the glass inside. The fine crystal precipitated region 8 was formed continuously along the optical path of the light beam incident from the arc lamp 7 so that it was different from the region with the fine crystals selectively precipitated inside of the glass material, which was observed in the example according to the present invention.

[FIG. 1] (a) A state of irradiating a glass specimen with a laser beam with the focal point adjusted inside of the glass material, and (b) a fine crystal dispersed glass with a continuous fine crystal precipitated region formed inside of the glass material.

[FIG. 2] (a) A state of irradiating the glass specimen while switching on or off the laser beam with the focal point adjusted inside of the glass material, and (b) a fine crystal dispersed glass with the dot like fine crystal precipitated region formed inside of the glass material.

[FIG. 3] (a) A state of irradiating the glass material with a light beam transmitting through a mask, and (b) a fine crystal dispersed glass with the fine crystal precipitated region elongating from the surface to the inside formed.

[Description of the Reference Numerals]

1: laser beam, 2: lens, 3: focal point, 4: glass specimen, 5: fine crystal precipitated region, 6: mask, 7: ark lamp, 8; fine crystal precipitated region elongating from the surface to the inside

Fig. 1

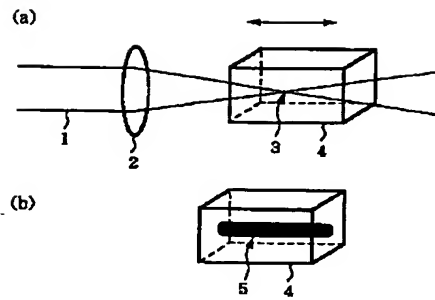


Fig. 2

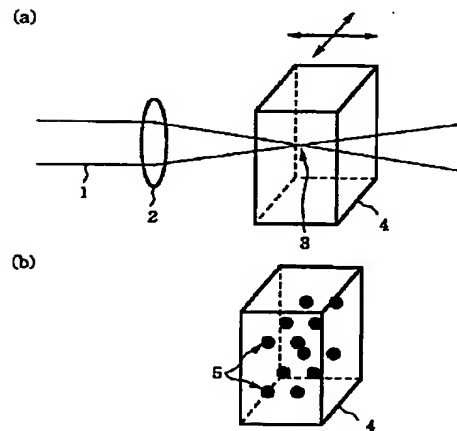
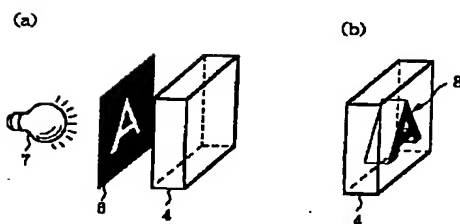


Fig. 3



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-71139

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月16日

(51) Int.Cl.⁵

C 0 3 C 23/00
10/00

識別記号

F I

C 0 3 C 23/00
10/00

Z

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平9-229183

(22) 出願日 平成9年(1997) 8月26日

(71) 出願人 396020800

科学技術振興事業団

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

(71) 出願人 597118636

近藤 裕己

奈良県奈良市鶴舞西町二丁目28番303号

(71) 出願人 596016476

三浦 清貴

奈良県奈良市朱雀1-13-22

(72) 発明者 近藤 裕己

奈良県奈良市鶴舞西町二丁目28番303号

(74) 代理人 弁理士 小倉 亘

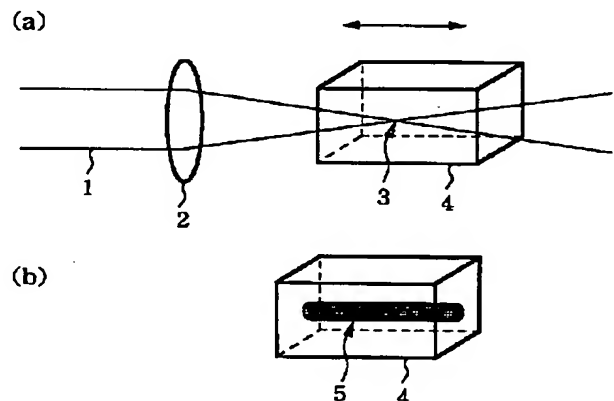
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 微結晶分散ガラス及びその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 材料内部にのみ所定パターンで微結晶が選択析出した微結晶分散ガラスを得る。

【構成】 パルスレーザー光1の集光照射により金属イオンを光還元して変質域を生成させ、変質域を核とする微結晶を熱処理によってガラス材料4の内部に選択的に成長させる。微結晶析出域5は、集光点3の相対移動やレーザー光1のオン・オフにより所定パターンで形成される。金属イオンには、Auイオン、Agイオン、Cuイオン、Ptイオン等がある。光還元反応を促進させるため、CeO₂: 0.0001~2重量%, Sb₂O₃: 1重量%以下, SnO: 0.3重量%以下の1種又は2種以上を増感剤として添加することが好ましい。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 パルスレーザー光の集光照射による金属イオンの還元反応で生成した変質域を核とする微結晶析出域がガラス材料の内部に選択的に形成されている微結晶分散ガラス。

【請求項2】 金属イオンがAuイオン、Agイオン、Cuイオン、Ptイオンの1種又は2種以上である請求項1記載の微結晶分散ガラス。

【請求項3】 0.0001～4重量%の濃度範囲で金属イオンを含む請求項1又は2記載の微結晶分散ガラス。

【請求項4】 微結晶がハロゲン化物、リチウムケイ酸塩、バリウムケイ酸塩、β石英固溶体、βスポジューメンの1種又は2種以上である請求項1～3の何れかに記載の微結晶分散ガラス。

【請求項5】 CeO_2 : 0.0001～2重量%, Sb_2O_3 : 1重量%以下, SnO : 0.3重量%以下の1種又は2種以上を増感剤として含む請求項1～4の何れかに記載の微結晶分散ガラス。

【請求項6】 金属イオンを含むガラス材料の内部に集光点が位置するように集光したパルスレーザー光で前記ガラス材料を照射し、ガラス材料内部で集光点を相対移動させ又は集光点を相対移動させながらレーザー光をオン・オフすることにより変質域を生成させ、熱処理によって前記変質域を核とする微結晶析出域をガラス材料内部に選択的に形成させることを特徴とする微結晶分散ガラスの製造方法。

【請求項7】 波長370nm～1.5μmのパルスレーザー光でガラス材料を照射する請求項6記載の微結晶分散ガラスの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

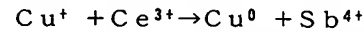
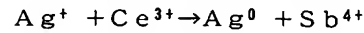
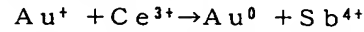
【産業上の利用分野】 本発明は、レーザー光の集光照射によって生じた変質域を核とする微結晶の分散した部分が材料内部に選択的に形成されている微結晶分散ガラス及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 均質な組成をもつガラスを熱処理することにより、無数の微小な結晶をマトリックス中に均一に析出させた結晶化ガラスが開発されており、高強度ガラス材料、低膨張ガラス材料等として実用化されている。結晶化に際しては、ガラスのマトリックス中に先ず核を生成し、次いで核を成長させることが重要である。核形成剤としては、Ag、Au等の貴金属や TiO_2 、 ZrO_2 等の化合物が知られている。核形成剤をガラス中に溶解しておき、溶融状態からの冷却過程で、或いはガラス化した後の熱処理によって結晶化を進行させている。従来の結晶化法では、ガラス全体にわたって分散している核形成剤を中心として結晶化反応が進行するため、特定の箇所に任意に結晶を析出させることができず、ガラ

ス全体が結晶化する。

【0003】ところで、 Au^+ 、 Ag^+ 、 Cu^+ 等の金属イオンと共に Ce^{3+} のような光増感剤（又は光化学的還元剤）を添加したガラスを原料とし、溶解した無色のガラスに紫外線、X線等を照射・露光し、或いは露光後に加熱することにより、照射部分が変質し、金属微粒子分散ガラスとなる。このときの還元反応は次の通りであり、たとえば米国特許第2515937号明細書で詳細が開示されている。



【0004】この方法では、生成した変質域を核として、そこに結晶が成長するため、ガラス中で光が照射された箇所だけに微結晶を選択的に析出させることができる。具体的には、マスク等を用いて光が照射される箇所と照射されない箇所とを作ることにより、光照射箇所だけに微結晶を選択析出させる。変質域を核として成長する微結晶としては、ハロゲン化物、リチウムケイ酸塩、バリウムケイ酸塩等がある。しかしながら、ガラス表面を紫外線で照射するため、変質域がガラス表面に生成することが避けられず、また紫外線照射部分の大半が変質する。すなわち、ガラスの表面から内部にわたって連続的に変質し、その変質域を核として微結晶が析出することになる。その結果、ガラス内部にだけ微結晶を選択的に析出させることができない。本発明は、このような問題を解消すべく案出されたものであり、パルスレーザー光で金属イオン含有ガラスを集光照射することにより、変質域を核とする微結晶の分散した部分が材料内部に選択的に形成された微結晶分散ガラスを提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明の微結晶分散ガラスは、その目的を達成するため、パルスレーザー光の集光照射による金属イオンの還元反応で生成した変質域を核とする微結晶析出域がガラス材料の内部に選択的に形成されていることを特徴とする。金属イオンとしては、Auイオン、Agイオン、Cuイオン、Ptイオン等があり、0.0001～4重量%の濃度範囲で単体又は複合してガラスに含ませる。変質域を核として成長する微結晶には、ハロゲン化物、リチウムケイ酸塩、バリウムケイ酸塩、β石英固溶体、βスポジューメン等がある。また、光還元反応を促進させるため、 CeO_2 : 0.0001～2重量%, Sb_2O_3 : 1重量%以下, SnO : 0.3重量%以下の1種又は2種以上を増感剤として添加することが好ましい。

【0006】この微結晶分散ガラスは、金属イオンを含むガラス材料の内部に集光点が位置するように集光したパルスレーザー光で前記ガラス材料を照射し、ガラス材料内部で集光点を相対移動させ又は集光点を相対移動させ

ながらレーザ光をオン・オフすることにより変質域をガラス材料の内部に選択的に生成させ、熱処理によって変質域を核として微結晶を成長させることにより製造される。パルスレーザ光としては、波長370nm～1.5μmをもつものが好ましい。

【0007】

【作用】パルスレーザ光を集光して金属イオン含有ガラスを照射するとき、ガラスに含まれている金属イオンは、集光照射部分のみで光還元反応を受けて変質し、選択領域のみに変質域が生成する。この変質域は、金属イオンの還元で生成した金属コロイド、金属イオンを含む領域の空洞化、金属イオンを含む領域の高密度化などが原因である。レーザ光は、ガラス材料中を通過するが、集光点以外の光照射部分では光還元反応に必要な光量が得られない。そのため、ガラス材料の内部だけを選択的に変質させることが可能になる。そして、光照射後に熱処理すると、生成した変質域を核として微結晶が成長する。レーザ光の非照射部では、変質域の生成がないため、熱処理によって微結晶が成長することもない。成長する微結晶としては、ハロゲン化物、リチウムケイ酸塩、バリウムケイ酸塩、β石英固溶体、βスポンジメン等があるが、変質域を核として成長し且つ集光照射部以外で析出しないものである限り、特にその種類が制約されるものではない。

【0008】レーザ照射される母ガラスには、一般にケイ酸塩ガラスが使用される。母ガラスの組成は、レーザ光集光照射前に変質域がマトリックスに析出せず、レーザ光集光照射後の熱処理によって集光照射部分だけに生成した変質域を核として微結晶が選択成長するものである限り、特に制約を受けるものではない。また、各種金属イオンをガラス中に均一分散させるため、Na₂O、Li₂O、B₂O₃、CaO、BaO、Al₂O₃等を適宜添加することが好ましい。レーザ光照射により変質域を発生させる金属イオンには、Auイオン、Agイオン、Cuイオン、Ptイオン等がある。Auイオンをガラスに含ませるためには、塩化金酸の水溶液又は塩化金の塩酸溶液がガラス原料に添加される。Agイオンの場合には酸化銀、硝酸銀、塩化銀等が、Cuイオンの場合には酸化銅、硝酸銅、塩化銅等が、Ptイオンの場合には塩化白金酸の水溶液又は塩化白金の塩酸溶液が使用される。

【0009】AuやPtは、極めて還元され易い元素であり、ガラスの熔融中に金属として析出し、ルツボの底部に金属の塊として凝集する場合がある。凝集を避けるためには、酸化性の条件下でガラスを熔融させることが必要であり、酸化剤として硝酸ナトリウム、硝酸カリウム等の硝酸塩原料が使用される。Agイオンを多量に含むガラスを作製する場合にも、ガラスの熔融中にAgが析出することを防止するため、酸化剤として同様な硝酸塩原料を使用することが好ましい。硝酸塩原料の使用

は、特にAgの添加量が多い場合に有効である。他方、Cuは、ガラスの熔融中に極めて酸化され易く、適当な還元状態で熔融しないとCu²⁺となり、青味を帯びたガラスになってしまう。この点、Cuイオン含有ガラスを得る上ではガラスのマトリックス中でCu⁺となることが好ましいことから、SnO、サッカロース、炭素等の適当な還元剤を加えた条件下でガラスを熔融する。しかし、過剰の還元剤を添加するとCuイオンが還元されて金属Cuが析出するので、還元剤の添加量を適正に維持することが必要である。

【0010】ガラスに含まれるAu、Ag、Cu、Pt等の金属の濃度は、0.0001～4重量%、特に0.002～0.5重量%の範囲に調整することが好ましい。金属濃度が0.0001重量%未満では、レーザ光照射又は照射後の熱処理によって変質域が生成しないことがある。逆に4重量%を超える金属濃度では、ガラスの熔融中又は熔融状態から冷却してガラス化する際に金属コロイド、金属粒子等の変質域が生成され、或いは熱処理過程でレーザ光の集光照射部以外も変質する虞れがある。その結果、ガラス材料の選択された内部のみに微結晶を析出させることが困難になる。レーザ光に対するガラスの感光性は、CeO₂、Sb₂O₃、SnOの1種又は2種以上を添加することにより向上させることができる。CeO₂の添加量は0.0001～2重量%の範囲に、Sb₂O₃の添加量は1重量%以下の範囲に、SnOの添加量は0.3重量%以下の範囲に設定することが好ましい。

【0011】CeO₂の添加量が0.0001重量%未満では、濃度が低過ぎることから増感剤としてCeO₂が機能しないことがある。逆に2重量%を超える過剰のCeO₂を添加すると感光性が高くなりすぎ、集光点以外の照射部分やレーザ光非照射部分にまで変質し、この変質域を核として微結晶が予期しない箇所に析出する虞れがある。Sb₂O₃、SnOもそれぞれ1重量%、0.3重量%までの添加で適度の感光性を付与するが、1重量%、0.3重量%を超える過剰添加では集光点以外の照射部分やレーザ光非照射部分にまで微結晶が析出する虞れがある。Sb₂O₃は、SnOに比較して清澄作用があるので、SnOよりも好適な増感剤である。SnOの原料としては、SnOの外にSnO₂も使用できる。

【0012】ガラス材料の内部に微結晶が選択的に析出した微結晶分散ガラスを製造するためには、材料内部にパルスレーザ光を集光し、材料内部で集光点を相対移動させることによって変質域を生成させ、引き続き熱処理によって変質域を核として微結晶を成長させる。熱処理は微結晶が成長する温度域で行われるが、過度に高温の熱処理では集光照射部以外にも変質域や微結晶が生成・析出する虞れがある。光源にはパルスレーザが使用され、波長が370nm～1.5μmのパルスレーザ光を

5

出射することが好ましい。照射波長が370nmに達しないパルスレーザー光では、光照射された部分以外で金属イオンの還元反応により変質域が生成し、これを核として微結晶が成長する虞れがある。逆に1.5μmを超える照射波長では、集光照射によっても集光部分に金属イオンの還元反応が起らず、微結晶の成長に有効な変質域が生成しにくくなる。

【0013】光源から出射されたレーザー光は、レンズ等の集光装置によって集光される。このとき、ガラス材料の内部に位置するように集光点を調節する。この集光点を連続的にガラス材料内部で移動させると、連続的な変質域がガラス内部に形成され、変質域を核とする連続的な微結晶析出部が熱処理によって形成される。また、スポット、スポットで照射するようなステップスキャンを採用すると、変質域がドット状に生成するため、熱処理によってその変質域に対応した微結晶析出域がガラス材料内部にドット状に形成される。更に、ガラスに対して三次元的に集光点を相対移動させると、三次元的な微結晶析出域がガラス材料内部に形成される。ガラス材料に対する集光点の相対移動には、レーザー光の集光点を固定してガラス材料を移動させる方法、ガラス材料を固定して集光点を移動させる方法、両者の併用等が採用される。パルスレーザー光のピークパワーは、1パルス当りの出力エネルギー(J)をパルス幅(秒)で割った値としてワット(W)で表される。ピークパワー密度は、単位面積(cm²)当りのピークパワーであり、W/cm²で表される。

【0014】集光点におけるパルスレーザー光のピークパワー密度は、10⁸~10¹⁵W/cm²の範囲にあることが好ましい。10⁸W/cm²未満のピークパワー密度では、集光部分で金属イオンの還元反応が起らず、微結晶の析出に有効な変質域が生成しない。逆に10¹⁵W/cm²を超えるピークパワー密度では、集光点以外の部分でも金属イオンが還元反応し、望ましくない変質域の生成、ひいては微結晶の析出が生じる。また、過度に大きなエネルギー量のレーザー光は、実用的にも得ることが困難である。レーザー光のピークパワー密度が同じであると、金属イオンの還元反応は、パルス幅の狭いレーザー光ほど起こり易い。この点では、10⁻¹⁰秒以下のパルス幅をもつレーザー光が好ましい。広すぎるパルス幅をもつレーザー光では、金属イオンの還元反応を起こすために

6

非常に大きなエネルギーをもったレーザー光で照射することが必要になり、ガラス材料を破壊する虞れがある。照射量は、金属イオンの還元反応に必要な量に設定される。また、パルスレーザーの繰返し周期(パルスとパルスの間隔)は、特に限定されるものではなく、ピークエネルギー密度、ショット数等に依存して定まる。

【0015】

【実施例】

実施例1~5: (Auイオンを含む母ガラス)

10 SiO₂, Li₂CO₃, K₂CO₃, Al₂O₃, ZnO, CeO₂, Sb₂O₃, 塩化金酸の水溶液を原料とし、粉体400gを白金製の300ccルツボに投入した後、1500℃大気雰囲気中で2時間攪拌しながら加熱溶解した。均一に溶解したガラスを黄銅製の鑄型に流し込み、厚み5mmの板に成形し冷却した。得られたガラス板を400~450℃でアニールして歪みを除去した後、切断・研磨し厚み1~3mmの試料を作製した。得られた試料を、集光したパルスレーザー光で照射した。すなわち、図1(a)に示すようにパルスレーザー光1をレンズ2で集光し、集光点3が試料4の内部に位置するように調整した。パルスレーザー光1としては、Arレーザー励起のTi:サファイアレーザーから発振されたパルス幅1.5×10⁻¹³秒、繰返し周期200kHz、波長800nmの光を使用した。ピークエネルギー密度10¹⁰~10¹⁵W/cm²で集光点3に5秒間照射し、ガラス試料4をスキャンさせた。

【0016】照射後のガラス試料4を電気炉に入れ、室温から昇温速度5℃/分で昇温し、540℃で30分間保持した後、更に昇温速度5℃/分で昇温し、580℃で30分間保持した後、炉内で放冷した。熱処理後の試料4を光学顕微鏡で観察したところ、図1(b)に示すように集光照射部分にはリチウムケイ酸塩の微結晶析出域5が形成されていた。この微結晶析出域5は、集光点3の軌跡に対応する連続領域であった。このことから、レーザー光の集光照射によって、ガラス材料内部の集光照射部分にだけ選択的に微結晶が析出することが確認される。形成された微結晶析出域5を後述する比較例1の微結晶析出域と比較すると、ガラス材料の内部にだけ選択的に微結晶が析出しているものといえる。

40 【0017】

表1: Au含有母ガラスをレーザー光で集光照射した例

実施例No.		1	2	3	4	5
ガラス組成	SiO ₂	82	81	80	80	80
	Al ₂ O ₃	4	2	4	4	4
	ZnO	-	-	1	1	1
	K ₂ O	4	3	3	3	3
	Li ₂ O	10	14	12	12	12
	Au	0.005	0.02	0.01	0.01	0.01
	CeO ₂	0.03	0.04	0.03	0.03	0.03
	Sb ₂ O ₃	0.2	-	0.2	-	-
ピークパワー密度 (W/cm ²)		1×10 ¹⁰	3×10 ¹²	4×10 ¹²	7×10 ¹¹	1×10 ¹⁰
各例とも、照射波長800nm、パルス幅1.5×10 ⁻¹² 秒、繰返し周期200kHzのパルスレーザー光を用い照射時間5秒でガラス試料を集光照射した。						

【0018】実施例6～10: (Agイオン及びAuイオンを含む母ガラス)

SiO₂, Li₂CO₃, Na₂CO₃, K₂CO₃, Al₂O₃, AgCl, CeO₂, Sb₂O₃, 塩化金酸水溶液を原料とし、粉体400gを白金製の300ccルツボに投入した後、1400～1500℃大気雰囲気中で2時間攪拌しながら加熱溶解した。均一に溶解したガラスを黄銅製の鋳型に流し込み、厚み3mmの板に成形し冷却した。得られたガラス板を400～450℃でアニールして歪みを除去した後、切断・研磨し厚み1mmの試料を作製した。得られた試料4を、集光したパルスレーザー光で照射した。本実施例では、図2(a)に示すようにパルスレーザー光1をレンズ2で集光し、集光点3が試料4の内部に位置するように調整した。パルスレーザー光1としては、Arレーザー励起のTi:サファイアレーザーから発振されたパルス幅2×10⁻¹³秒、繰返し周期1kHz、波長630nmの光を使用した。ピー

クエネルギー密度10¹³W/cm²で集光点3に5秒間照射した後、レーザー光1のガラス試料4への入射を止めてガラス試料4をスキャンさせ、再度同じ条件で集光照射を繰り返した。

【0019】照射後のガラス試料4を電気炉に入れ、室温から昇温速度5℃/分で昇温し、540℃で30分間保持した後、更に昇温速度5℃/分で昇温し、580℃で30分間保持した後、炉内で放冷した。熱処理後の各試料を光学顕微鏡で観察したところ、図2(b)に示すように集光照射部分にリチウムケイ酸塩の微結晶析出域5が形成されていた。この微結晶析出域5は、集光点3への繰返し照射に対応する点状領域であった。微結晶析出域5を後述する比較例2の微結晶析出部分と比較すると、ガラス材料の内部にだけ選択的にリチウムケイ酸塩の微結晶が析出しているものといえる。

【0020】

表2: Au, Ag含有母ガラスをレーザー光で集光照射した例

実施例No.		6	7	8	9	10
ガラス組成	SiO ₂	80	75	80	78	78
	Al ₂ O ₃	3	12	5	4	10
	ZnO	-	-	-	1	-
	K ₂ O	5	-	2	5	4
	Li ₂ O	12	13	13	12	8
	Au	-	-	-	0.002	-
	Ag	0.005	0.003	0.2	0.15	0.01
	CeO ₂	0.02	0.01	0.05	0.10	0.05
	Sb ₂ O ₃	0.2	0.1	0.2	0.1	-
各例とも、照射波長630nm、ピークパワー密度 1×10^{12} W/cm ² 、パルス幅 2×10^{-12} 秒、繰返し周期1kHzのパルスレーザー光を用い照射時間5秒でガラス試料を集光照射した。						

【0021】実施例11~15: (Cuイオンを含む母ガラス)

SiO₂, Li₂CO₃, K₂CO₃, Al₂O₃, ZnO, Cu₂O, CeO₂, SnO₂を原料とし、粉体400gを白金製の300ccルツボに投入した後、1550℃大気雰囲気中で2時間攪拌しながら加熱溶解した。均一に溶解したガラスを黄銅製の鋳型に流し込み、厚み2mmの板に成形し冷却した。得られたガラス板を450℃でアニールして歪みを除去した後、切断・研磨し厚み1mmの試料を作製した。得られた試料を、実施例1と同様に集光したパルスレーザー光で照射した。パルスレーザー光1としては、Arレーザー励起のTi:サファイアレーザーから発振されたパルス幅 $1 \times 10^{-13} \sim 6 \times 10^{-12}$ 秒、繰返し周期82MHz、波長750nmの光を使用した。ピークエネルギー密度 10^{12} W/cm^2 で

集光点3に5分間照射し、ガラス試料4をスキャンさせた。照射後の各試料は、電気炉中で室温から昇温速度5℃/分で昇温し、540℃で30分間保持した後、更に昇温速度5℃/分で昇温し、580℃で30分間保持した後、炉内で放冷した。

【0022】熱処理後の各試料を光学顕微鏡で観察したところ、図1(b)に示すようにリチウムケイ酸塩の微結晶析出域5が形成されていた。この微結晶析出域5は、集光点3への繰返し照射に対応する連続領域であった。また、微結晶析出域5を後述する比較例2の微結晶析出部分と比較すると、ガラス材料の内部にだけ選択的にリチウムケイ酸塩の微結晶が析出しているものといえる。

【0023】

表3: Cu含有母ガラスをレーザー光で集光照射した例

実施例No.		11	12	13	14	15
ガラス組成	SiO ₂	78	78	74	74	64
	Al ₂ O ₃	5	5	9	9	20
	ZnO	1	1	-	-	-
	K ₂ O	4	4	4	4	-
	Li ₂ O	12	12	13	13	16
	Cu	0.01	0.01	0.25	0.25	0.70
	CeO ₂	0.10	0.10	0.15	0.15	0.35
	SnO ₂	0.01	0.01	0.15	0.15	0.20
パルス幅(秒)		2×10^{-12}	6×10^{-12}	1×10^{-12}	4×10^{-12}	2×10^{-12}
各例とも、照射波長750nm、ピークパワー密度 $1 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ 、繰返し周期82MHzのパルスレーザー光を用い照射時間5分でガラス試料を集光照射した。						

【0024】実施例16～20：(Agイオンを含む母ガラス)

SiO₂, Na₂CO₃, Al₂O₃, ZnO, NaF, AgCl, CeO₂, Sb₂O₃, SnO₂を原料とし、粉体400gを白金製の300ccルツボに投入した後、1450～1500℃大気雰囲気中で2時間攪拌しながら加熱溶解した。均一に溶解したガラスを黄銅製の鋳型に流し込み、厚み5mmの板に成形し冷却した。得られたガラス板を400～450℃でアニールして歪みを除去した後、切断・研磨し厚み1～3mmの試料を作製した。得られた試料4を、実施例2と同様にArレーザー励起のTi-サファイアレーザーから発振されたパルス幅 2×10^{-13} 秒、繰返し周期1kHz、波長400nm～1.3μmのパルスレーザー光で集光照射した。ピークエネルギー密度 10^{13} W/cm^2 で集光点3に5秒間照射した後、レーザー光1のガラス試料4への入

射を止めてガラス試料4をスキャンさせ、再度同じ条件で集光照射を繰り返した。

【0025】照射後のガラス試料4を電気炉に入れ、室温から昇温速度5℃/分で昇温し、540℃で30分間保持した後、100℃まで冷却し、1時間保持した後、更に昇温速度5℃/分で昇温し、580℃で30分間保持した後、炉内で放冷した。熱処理後の各試料を光学顕微鏡で観察したところ、図2(b)に示すように集光照射部分にフッ化ナトリウムの微結晶析出域5が形成されていた。この微結晶析出域5は、集光点3への繰返し照射に対応する点状領域であった。また、微結晶析出域5を後述する比較例2の微結晶析出部分と比較すると、レーザー光の集光照射によってガラス材料の内部にだけ選択的にフッ化ナトリウムの微結晶が三次元的に析出しているものといえる。

【0026】

表4: Ag含有母ガラスをレーザー光で集光照射した例

実施例No.		16	17	18	19	20
ガラス組成	SiO ₂	71	71	71	68	68
	Na ₂ O	16	16	16	17	17
	Al ₂ O ₃	8	8	8	10	10
	ZnO	5	5	5	5	5
	F	3	3	3	3	3
	Ag	0.008	0.008	0.008	0.010	0.010
	CeO ₂	0.015	0.015	0.015	0.010	0.010
	Sb ₂ O ₃	0.20	0.20	0.20	-	-
	SnO ₂	0.01	0.01	0.01	-	-
照射波長		400nm	700nm	900nm	1.1μm	1.3μm
各例とも、ピークパワー密度 $1 \times 10^{12} \text{W/cm}^2$ 、パルス幅 2×10^{-12} 秒、繰返し周期1kHzのパルスレーザー光を用い照射時間5秒でガラス試料を集光照射した。						

【0027】実施例21, 22: (Ptイオンを含む母ガラス)

SiO₂, Al₂O₃, Li₂CO₃, K₂CO₃, CeO₂, Sb₂O₃, 塩化白金酸の水溶液を原料とし、粉体400gを白金製の300ccルツボに投入した後、1500℃大気雰囲気中で2時間攪拌しながら加熱溶解した。均一に溶解したガラスを黄銅製の鋳型に流し込み、厚み5mmの板に成形し冷却した。得られたガラス板を400~450℃でアニールして歪みを除去した後、切断・研磨し厚み1~3mmの試料を作製した。得られた試料4を、実施例1と同様にしてArレーザー励起のTi-サファイアレーザーから発振されたパルス幅 1.0×10^{-13} 秒、繰返し周期100~500Hz、波長450nmのパルスレーザー光で集光照射した。ピークエネルギー密度 10^{12}W/cm^2 で集光点3に1~5分間照射し、レーザー光1でガラス試料4をスキャンした。

【0028】照射後のガラス試料4を電気炉に入れ、室温から昇温速度5℃/分で昇温し、550℃で30分間保持した後、更に昇温速度5℃/分で昇温し、600℃で30分間保持した後、炉内で放冷した。熱処理後の各試料を光学顕微鏡で観察したところ、図1(b)に示すように集光照射部分にリチウムケイ酸塩の微結晶析出域5が形成されていた。この微結晶析出域5は、集光点3の軌跡に対応する連続領域であった。このことから、レーザー光の集光照射により、ガラス材料内部の集光照射部分にだけ選択的に微結晶が析出したことが確認される。

【0029】

表5: Pt含有母ガラスをレーザー光で集光照射した例

実施例No.		21	22
ガラス組成	SiO ₂	80	80
	Al ₂ O ₃	4	4
	K ₂ O	4	4
	Li ₂ O	12	12
	Pt	2	2
	CeO ₂	1	1
	Sb ₂ O ₃	0.5	0.5
レーザー光の繰返し周期(Hz)		100	500
照射時間(分)		5	1
実施例21, 22共に、照射波長450nm、ピークパワー密度 $1 \times 10^{12} \text{W/cm}^2$ 、パルス幅 1×10^{-13} 秒のパルスレーザー光を用いガラス試料を集光照射した。			

【0030】比較例1: (Auイオンを含む母ガラス)
SiO₂, Al₂O₃, ZnO, Li₂CO₃, K₂CO₃, CeO₂, 塩化金の水溶液を原料とし、粉体400gを白金製の300ccルツボに投入した後、1450℃大気雰囲気中で2時間攪拌しながら加熱溶解し、表3に示す組成をもつガラスを調製した。均一に溶解したガラスを黄銅製の鋳型に流し込み、厚み3mmの板に成形し冷却した。得られたガラス板を450℃でアニール

して歪みを除去した後、切断・研磨し厚み2mmの試料を作製した。次いで、図3(a)に示すように、マスク6を透過した1000WのHg-Xeアークランプ7の光で試料4を10分間照射した。照射後の試料4を電気炉に入れ、室温から昇温速度5℃/分で昇温し、540℃で30分間保持した後、更に昇温速度5℃/分で昇温し、580℃で30分間保持した後、炉内で放冷した。

熱処理後の試料を光学顕微鏡で観察したところ、図3

(b)に示すように、ガラス表面からガラス内部に延びたリチウムケイ酸塩の微結晶析出域8が形成されていた。微結晶析出域8は、アークランプ7から入射した光の光路に沿っており、本発明に従った実施例にみられたようなガラス材料の内部にだけ選択的に微結晶が析出した領域とは異なっていた。

【0031】比較例2：(Agイオンを含む母ガラス) SiO₂, Al₂O₃, ZnO, Na₂CO₃, NaF, AgCl, CeO₂, Sb₂O₃を原料とし、粉体400gを白金製の300ccルツボに投入した後、1450℃大気雰囲気中で2時間攪拌しながら加熱溶解し、表3に示す組成をもつガラスを調製した。均一に溶解したガラスを黄銅製の鑄型に流し込み、厚み3mmの板に成形し冷却した。得られたガラス板を400℃でアニールして歪みを除去した後、切断・研磨し厚み2mmの試料を作製した。次いで、図3(a)に示すように、マスク6を透過した1000WのHg-Xeアークランプ7の光で試料4を10分間照射した。照射後の試料4を電気炉に入れ、室温から昇温速度5℃/分で昇温し、540℃で30分間保持した後、100℃まで冷却して1時間保持し、更に昇温速度5℃/分で昇温し、580℃で30分間保持した後、炉内で放冷した。熱処理後の試料を光学顕微鏡で観察したところ、図3(b)に示すように、ガラス表面からガラス内部に延びたフッ化ナトリウムの微結晶析出域8が形成されていた。微結晶析出域8は、アークランプ7から入射した光の光路に沿って連続しているが、本発明に従った実施例にみられたようなガラス材料の内部にだけ選択的に微結晶が析出した領域とは異なっていた。

【0032】

表6：金属イオン含有母ガラスを表面からレーザ照射した例

比較例No.		1	2
ガラス組成	SiO ₂	80	70
	Na ₂ O	-	15
	Al ₂ O ₃	4	8
	ZnO	1	5
	K ₂ O	3	-
	Li ₂ O	12	-
	F	-	3
	Au	0.01	-
	Ag	-	0.01
	CeO ₂	0.03	0.02
	Sb ₂ O ₃	-	0.20
	SnO ₂	-	0.01

【0033】

【発明の効果】以上に説明したように、本発明の微結晶分散ガラスにおいては、ガラス材料の内部に集光点を調節したレーザ光で照射されることにより金属イオンの光還元反応で生成した金属コロイド等の変質域を核として微結晶を材料内部にだけ選択析出させた微結晶析出域が形成されている。そのため、従来の熱処理やガラス表面からの照射によって形成した微結晶析出域と異なり、ニーズに対応した複雑な三次元的パターン of 微結晶析出域も形成可能であり、意匠ガラス、機能ガラス等として使用できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 ガラス材料内部に集光点を調節したレーザ光でガラス試料を照射している状態(a)及びガラス材料の内部に連続した微結晶析出域が形成された微結晶分散ガラス(b)

【図2】 ガラス材料内部に集光点を調節したレーザ光をオン・オフしながらガラス試料を照射している状態

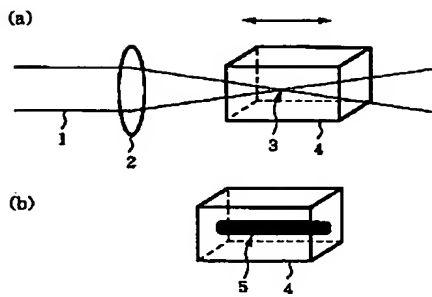
(a)及びガラス材料の内部に点状の微結晶析出域が形成された微結晶分散ガラス(b)

【図3】 マスクを透過する光でガラス材料を照射している状態(a)及び表面から内部に延びた微結晶析出域が形成された微結晶分散ガラス(b)

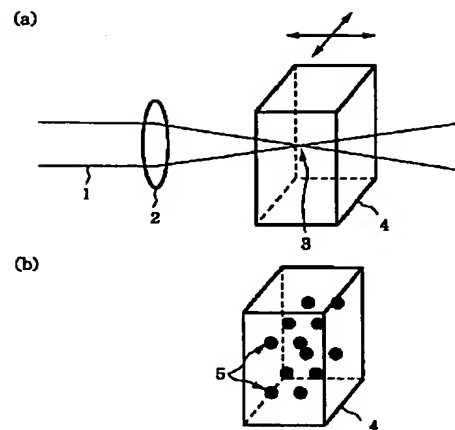
【符号の説明】

1：レーザ光 2：レンズ 3：集光点 4：ガラス試料 5：微結晶析出域 6：マスク 7：アークランプ 8：表面から内部に延びた微結晶析出域

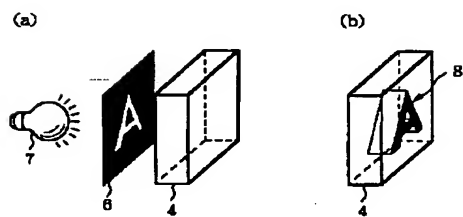
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

(72) 発明者 三浦 清貴
奈良県奈良市朱雀一丁目13番22号

(72) 発明者 平尾 一之
京都府相楽郡木津町木津川台三丁目5番8号